

**(19) Korean Intellectual Property Office (KR)**  
**(12) Laid-Open Patent Journal (A)**

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>:  
 C01B 31/02

(11) Laid-Open No.: 2001-0049453  
 (43) Laid-Open date: June 15, 2001

(21) Filing No.: 10-2000-0029583

(22) Filing date: May 31, 2000

(30) Priority claimed: 1019990030697, July 27, 1999, Republic of Korea (KR)

(71) Applicant: Iljin Nanotech Co., Ltd., Kyu-Sul Choi  
 Chul-Jin Lee, Iljin Building, 50-1 Dohwa 2-dong, Mapo-gu, Seoul

(72) Inventors: Chul-Jin Lee  
 304-1004, Hyundai 3-cha Apt., Naun 2-dong, Kunsan-shi, Chonbuk  
  
 Jae-Un Yu  
 Rm. 1001, Kyungnam Apt. No. 106, 1015 Jungung 1-dong, Sungbuk-gu, Seoul-tukpyolshi

(74) Agents: Young-Phil Lee, Hong-Soo Choi, and Young-Il Park

*Examination request: filed*

(54) Method for Synthesizing Carbon Nanotubes by Using Plasma Chemical Vapor Deposition Method

*Abstract*

Presented is a method for synthesizing carbon nanotubes by using a plasma chemical vapor deposition method. In the method for synthesizing carbon nanotubes, a catalytic metal film is formed on a substrate, and several catalytic fine particles are formed by etching the above-mentioned catalytic metal film with plasma being generated from an etching gas. According to the plasma chemical vapor deposition method, while supplying a carbon source gas onto the above-mentioned substrate on which the above-mentioned several catalytic fine particles are formed, carbon nanotubes are synthesized on the above-mentioned catalytic fine particles.

*Representative figure:*

*Figure 1*

*Specification*

*Brief description of the figures*

Figure 1 is a sketch showing the constitution of plasma chemical vapor deposition apparatus used in synthesizing carbon nanotubes according to the application example of the presented invention.

Figure 2 is a sketch showing the constitution of plasma chemical vapor deposition apparatus usable in synthesizing carbon nanotubes according to another application example of the present invention.

<Explanation of numerals of the main parts of the figures>

10 Reaction tube; 12 Gas supply part; 14 Exhaust pipe; 16 Susceptor; 18RF power source; 24 Resistance heating element; 32 Gas valve; 34 Rotary pump; 50Substrate; 52 Carbon nanotube; 100 Plasma chemical vapor deposition apparatus; 110 Plasma generation chamber; 112 Plasma; 115 Magnetic field generator; 117Connecting pipe; 118 RF power source; 120 Carbon nanotube synthesis chamber; 122 Plasma stream; 126 Susceptor; 152 Substrate; 200 Plasma chemical vapor deposition apparatus

Detailed explanation of the invention

(Purpose of the invention)

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C01B 31/02

(11) 공개번호 2001-0049453

(43) 공개일자 2001년06월15일

(21) 출원번호 10-2000-0029583

(22) 출원일자 2000년05월31일

(30) 우선권주장 1019990030697 1999년07월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인 일진나노텍 주식회사 최규술

서울 마포구 도화2동 50-1 일진빌딩이철진

(72) 발명자 전복 군산시 나운2동 현대3차아파트 304-1004 이철진

전북 군산시 나운2동 현대3차아파트 304-1004

유재은

(74) 대리인 서울특별시성북구정릉1동1015번지경남아파트106동1001호 이영필, 최홍수, 박영일

심사청구: 있음

(54) 플라즈마 화학기상증착 방법을 이용한 탄소나노튜브의 합성 방법

요약

플라즈마 화학기상증착 방법을 이용한 탄소나노튜브의 합성 방법에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법에서는 기판상에 촉매 금속막을 형성한 후, 식각 가스로부터 발생되는 플라즈마를 이용하여 상기 촉매 금속막을 식각하여 복수의 촉매 미립자를 형성한다. 상기 복수의 촉매 미립자가 형성된 상기 기판상에 탄소 소스 가스를 공급하면서 플라즈마 화학기상증착 방법에 의하여 상기 촉매 미립자 위에 탄소나노튜브를 합성한다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 탄소나노튜브를 합성하는 데 사용될 수 있는 플라즈마 화학기상증착 장치의 구성을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따라 탄소나노튜브를 합성하는 데 사용될 수 있는 플라즈마 화학기상증착 장치의 구성을 개략적으로 도시한 도면이다.

(도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명)

10: 반응 챔버, 12: 가스 공급부, 14: 배기관, 16: 서셉터, 18: RF 전원, 24: 저항 발열체, 32: 가스 밸브, 34: 로타리 펌프, 50: 기판, 52: 탄소나노튜브, 100: 플라즈마 화학기상증착 장치, 110: 플라즈마 발생 챔버, 112: 플라즈마, 115: 자계 발생 장치, 117: 연결관, 118: RF 전원, 120: 탄소나노튜브 합성 챔버, 122: 플라즈마 스트림, 126: 서셉터, 152: 기판, 200: 플라즈마 화학기상증착 장치.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소나노튜브(carbon nanotube)의 합성 방법에 관한 것으로, 특히 플라즈마 화학기상증착(plasma-enhanced chemical vapor deposition) 방법을 이용한 탄소나노튜브의 합성 방법에 관한 것이다.

탄소나노튜브는 그 직경이 보통 수 nm 정도로 극히 작고, 아스펙트비(aspect ratio)가 10 ~ 1000 정도인 극히 미세한 원통형의 재료이다. 탄소나노튜브에서 하나의 탄소 원자는 3개의 다른 탄소 원자와 결합되어 있고 육각형 벌집 무늬를 이룬다. 탄소나노튜브는 그 구조에 따라서 금속적인 도전성 또는 반도체적인 도전성을 나타낼 수 있는 재료로서, 여러가지 기술 분야에 폭넓게 응용될 수 있을 것으로 기대되는 물질이다.

근래, 탄소나노튜브를 대량 합성하기 위한 기술로서 여러가지 방법이 제안되었다. 그 중, 전기 방전법 또는 레이저 증착법은 탄소나노튜브의 합성 수율이 비교적 낮고, 합성되는 탄소나노튜브의 직경이나 길이를 조절하는 것이 어렵다. 또한, 합성 과정에서 탄소나노튜브의 생성과 함께 비정질 상태의 탄소 덩어리들이 다량으로 생성된다. 따라서, 상기 방법들을 이용하는 경우에는 반드시 복잡한 정제 과정을 수반할 필요가 있다. 또한, 상기 방법들에 의하면 탄소나노튜브를 대면적에서 대량으로 성장시키는 것이 불가능하다.

탄소나노튜브를 합성하기 위한 다른 종래 기술로서 열 화학기상증착 방법이 제안되었다. 이 방법은 탄소나노튜브를 대면적에서 합성하는 것이 가능하고 고품질의 탄소나노튜브를 합성할 수 있는 장점이 있으나, 탄소나노튜브를 합성하기 위한 온도가 700°C 이상의 고온이다. 그 결과, 예를 들면 FED(Field Emission Displays) 소자와 같이 글라스 기판을 사용하는 소자의 제조에 응용하기에는 부적합한 문제점이 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기한 종래 기술에서의 문제점을 해결하고자 하는 것으로, 기판상에 수직으로 정렬된 고순도의 탄소나노튜브를 저온에서 대량 합성할 수 있고, 탄소나노튜브의 직경 및 길이 조절을 용이하게 할 수 있는 탄소나노튜브의 합성 방법을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법에서는 기판상에 촉매 금속막을 형성한 후, 식각 가스로부터 발생하는 플라즈마를 이용하여 상기 촉매 금속막을 식각하여 복수의 촉매 미립자를 형성한다. 상기 복수의 촉매 미립자가 형성된 상기 기판상에 탄소 소스 가스를 공급하면서 플라즈마 화학기상증착 방법에 의하여 상기 촉매 미립자 위에 탄소나노튜브를 합성한다.

바람직하게는, 상기 기판은 글라스로 이루어지고, 상기 촉매 금속막은 코발트, 니켈, 철, 이트륨 또는 이들의 합금으로 이루어진다.

상기 촉매 금속막의 식각 단계에서 상기 식각 가스는 암모니아 또는 수소 가스로 이루어진다. 또한, 상기 촉매 미립자 형성 단계는 350 ~ 650°C의 온도 및 0.1 ~ 수 십 토르(Torr)의 압력하에서 행해지며, 이때 100 ~ 600 W의 RF 파워가 인가된다.

상기 탄소나노튜브의 합성 단계는 350 ~ 650°C의 온도하에서 행해진다. 이때, 0.1 ~ 수 십 토르의 압력을 유지하면서 100 ~ 600 W의 RF 파워를 인가한다.

상기 탄소나노튜브의 합성 단계에서 공급되는 상기 탄소 소스 가스로서 아세틸렌 가스, 메탄 가스, 프로판 가스 또는 에틸렌 가스를 사용한다.

본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법은 상기 탄소나노튜브의 합성 단계와 인시튜(in-situ)로 행해지는 상기 탄소나노튜브의 정제 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 정제 단계에서는 암모니아 가스 또는 수소 가스를 이용한다.

상기 정제 단계는 350 ~ 650°C의 온도 및 0.1 ~ 수 십 토르의 압력하에서 행해지며, 100 ~ 600 W의 RF 파워를 인가할 수 있다.

상기 탄소나노튜브의 합성 단계는 플라즈마가 발생하는 챔버와 연결된 다른 별도의 챔버 내에서 행해질 수 있다.

본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법에 의하면, 플라즈마 화학기상증착 방법에 의하여 대면적 기판상에 고품질의 탄소나노튜브를 650°C 이하의 저온에서 기판에 대하여 수직 방향으로 정렬

시켜 대량으로 합성할 수 있다. 따라서, 글라스 기판을 이용하여 탄소나노튜브를 대량 합성할 때 유리하게 이용될 수 있다.

다음에, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 탄소나노튜브를 합성하는 데 사용될 수 있는 예시적인 플라즈마 화학기상증착 장치(100)의 구성을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 1에서, 반응 챔버(10) 내부에는 그 상부에 소정의 처리 가스를 상기 반응 챔버(10) 내에 공급하기 위한 가스 공급부(12)가 배치되어 있다. 상기 가스 공급부(12)는 상부 전극으로 사용된다. 상기 반응 챔버(10)의 저부에는 가스 밸브(32)에 의해 개폐 가능한 배기관(14)이 접속되어 있고, 상기 배기관(14)에 연결된 로타리 펌프(34)에 의해 반응 챔버(12) 내부를 소정의 진공도로 유지시킬 수 있다.

상기 반응 챔버(12)의 저부에는 상기 가스 공급부(12)와 대향하도록 서셉터(16)가 설치되어 있다. 상기 서셉터(16)는 하부 전극으로 사용된다. 상기 서셉터(16)의 상면에는 기판(50)이 재치된다.

상기 서셉터(16)의 바로 아래에는 가열 수단인 저항 발열체(24)가 위치되어 있다. 상기 저항 발열체(24)는 코일의 형태로 구성되어 있다.

상기 가스 공급부(12)로부터 상기 반응 챔버(10) 내부로 공급되는 가스는 RF 전원(18)으로부터 공급되는 고주파 전압에 의하여 상기 반응 챔버(10) 내부에서 플라즈마를 형성한다.

다음에, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법을 설명한다. 본 실시예는 도 1에 도시한 플라즈마 화학기상증착 장치를 사용하여 행한다.

먼저, 대면적 기판(50), 예를 들면 글라스 기판상에 촉매 금속막을 약 3 ~ 200 nm의 두께로 형성한다. 상기 촉매 금속막은 예를 들면 코발트, 니켈, 철, 이트륨 또는 이들의 합금으로 이루어질 수 있으며, 통상의 열증착 방법 또는 스퍼터링 방법에 의하여 형성될 수 있다.

그 후, 상기 촉매 금속막이 형성된 기판을 도 1에 도시한 바와 같은 플라즈마 화학기상증착 장치의 반응 챔버(10) 내에 넣고, 식각 가스로부터 발생되는 플라즈마를 이용하여 상기 촉매 금속막을 식각하여 복수의 촉매 미립자를 형성한다. 이때, 상기 반응 챔버(10) 내부를 350 ~ 650°C의 온도 및 0.1 ~ 수 십 토르(Torr)의 압력으로 유지하면서 상기 반응 챔버(10) 내에 식각 가스, 예를 들면 암모니아 가스 또는 수소 가스를 80 ~ 400 sccm의 유량으로 공급하고, 100 ~ 600 W의 RF 파워를 10 ~ 30 분 동안 인가한다. 그 결과, 상기 기판(50)상의 촉매 금속막 표면이 상기 식각 가스로부터 발생되는 플라즈마에 의하여 식각되어 상기 기판(50)의 표면에 미세한 그레인으로 이루어지는 복수의 촉매 미립자가 형성된다.

그 후, 상기 반응 챔버(10) 내부가 350 ~ 650°C의 온도 및 0.1 ~ 수 십 토르(Torr)의 압력으로 유지되는 상태로 상기 반응 챔버(10) 내에 탄소 소스 가스를 공급하면서 상기 복수의 촉매 미립자 위에 탄소나노튜브(52)를 합성하는 단계를 10 ~ 30 분 동안 행한다. 상기 탄소 소스 가스로서 아세틸렌 가스, 메탄 가스, 프로판 가스 또는 에틸렌 가스 등을 사용할 수 있다. 상기 탄소 소스 가스는 20 ~ 200 sccm의 유량으로 공급된다. 이때, 100 ~ 600 W의 RF 파워를 인가한다.

그 결과, 상기 기판(50)상의 상기 촉매 미립자 위에는 수직 방향으로 정렬된 탄소나노튜브(52)가 합성된다.

그 후, 상기 탄소나노튜브(52)의 합성 단계에 이어서 인시튜(in-situ)로 상기 탄소나노튜브(52)의 정제 단계를 거친다. 즉, 상기 반응 챔버(10) 내에서 상기 탄소나노튜브(52)의 끝 부분에 존재하는 촉매 금속 덩어리와 상기 탄소나노튜브(52)의 표면에 존재하는 탄소 파티클을 제거하기 위하여, 상기 반응 챔버(10) 내의 온도를 350 ~ 650°C, 압력을 0.1 ~ 수 십 토르로 유지하고, RF 파워를 100 ~ 600 W 정도로 인가하면서 상기 반응 챔버(10) 내에 암모니아 가스 또는 수소 가스를 80 ~ 400 sccm의 양으로 10 ~ 30 분 동안 공급한다. 그 결과, 상기 탄소나노튜브(52)의 끝 부분에 존재하는 촉매 금속 덩어리 및 상기 탄소나노튜브의 표면에 존재하는 탄소 파티클이 깨끗하게 제거되어 고순도의 탄소나노튜브(52)가 얻어진다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 탄소나노튜브를 합성하는 데 사용될 수 있는 다른 예시적인 플라즈마 화학기상증착 장치(200)의 구성을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2에 도시한 플라즈마 화학기상증착 장치(200)에는 플라즈마 발생 챔버(110)와 탄소나노튜브 합성 챔버(120)가 별도로 구비되어 있으며, 상기 플라즈마 발생 챔버(110) 및 탄소나노튜브 합성 챔버(120)는 연결관(117)에 의하여 서로 연통되어 있다. RF 전원(118)으로부터 공급되는 고주파 전압에 의하여 상기 플라즈마 발생 챔버(110) 내에서 플라즈마(112)가 발생되고, 이 플라즈마(112)는 상기 연결관(117) 주위에 설치된 자체 발생 장치(115)에 의하여 플라즈마 스트림(122) 상태로 상기 탄소나노튜브 합성 챔버(120) 내로 유도된다.

도 2에 도시한 플라즈마 화학기상증착 장치(200)를 사용하여 탄소나노튜브를 합성하는 경우에 있어서, 탄소나노튜브 합성에 필요한 모든 반응 조건은 도 1을 참조하여 앞에서 설명한 바와 같은 탄소나노튜브의 합성 방법에서의 조건들과 동일하게 적용할 수 있다.

도 2에 도시한 플라즈마 화학기상증착 장치(200)를 사용하여 본 발명의 방법에 따라 탄소나노튜브를 합성하는 경우에는 플라즈마 발생 및 탄소나노튜브의 합성이 각각 별도의 챔버 내에서 이루어지므로, 서셉터(126) 위에 재치된 기판(152) 위에서 합성되는 탄소나노튜브가 플라즈마 이온에 의하여 손상 받을 염려가 없다.

본 명세서 및 첨부 도면에는 최적의 실시예들을 개시하였다. 여기에는 특정한 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것으로, 의미를 한정하거나 발명의 범위를 제한하기 위하여 사용되는 것은 아니다.

#### 발명의 효과

본 발명에 따른 플라즈마 화학기상증착 방법에 의한 탄소나노튜브의 합성 방법에서는 플라즈마 화학 기상증착 장치 내에서 반응 챔버 내의 온도를 650°C 이하의 저온으로 유지하면서 대면적 기판상에 탄소 소스 가스를 공급하여 탄소나노튜브를 기판에 대하여 수직 방향으로 정렬시켜 합성한다.

본 발명에 의하면, 650°C 이하의 낮은 온도에서 고순도의 탄소나노튜브를 기판에 대하여 수직 방향으로 정렬시켜 합성하는 것이 가능하다. 따라서, 용융점이 낮은 글라스 기판을 사용하는 것이 가능할 뿐만 아니라, 대면적의 편평한 기판상에 고순도의 탄소나노튜브를 저온에서 합성하는 것이 가능하여, FED를 비롯한 각종 디스플레이 소자를 제조하는 데 매우 효과적으로 적용될 수 있다.

또한, 기존의 전기 방전법 또는 레이저 증착법에 의한 합성 방법에 비하여 탄소나노튜브의 합성 수율이 훨씬 높고, 나노튜브의 직경 및 길이를 조절하기가 용이하며, 고순도의 탄소나노튜브를 합성하는 것이 가능하므로, 복잡한 정제 과정이 불필요하다. 따라서, 탄소나노튜브의 대량 합성시 매우 효율적으로 이용될 수 있다.

이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

기판상에 촉매 금속막을 형성하는 단계와,

식각 가스로부터 발생되는 플라즈마를 이용하여 상기 촉매 금속막을 식각하여 복수의 촉매 미립자를 형성하는 단계와,

상기 복수의 촉매 미립자가 형성된 상기 기판상에 탄소 소스 가스를 공급하면서 플라즈마 화학기상증착 방법에 의하여 상기 촉매 미립자 위에 탄소나노튜브를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기판은 글라스로 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 촉매 금속막은 코발트, 니켈, 철, 이트륨 또는 이들의 합금으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매 금속막은 3 ~ 200 nm의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매 금속막의 식각 단계에서 상기 식각 가스는 암모니아 가스 또는 수소 가스로 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매 미립자 형성 단계는 350 ~ 650°C의 온도에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매 미립자 형성 단계는 0.1 ~ 수 십 토르(Torr)의 압력하에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 촉매 미립자 형성 단계에서는 100 ~ 600 W의 RF 파워를 인가하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 합성 단계는 350 ~ 650°C의 온도하에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 합성 단계는 0.1 ~ 수 십 토르의 압력하에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 합성 단계에서는 100 ~ 600 W의 RF 파워를 인가하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 합성 단계에서는 상기 탄소 소스 가스로서 아세틸렌 가스, 메탄 가스, 프로판 가스 또는 에틸렌 가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 합성 단계와 인시튜(in-situ)로 상기 탄소나노튜브를 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 정제 단계는 상기 탄소나노튜브에 암모니아 가스 또는 수소 가스를 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 정제 단계는 350 ~ 650°C의 온도하에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 정제 단계는 0.1 ~ 수 십 토르의 압력하에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 17

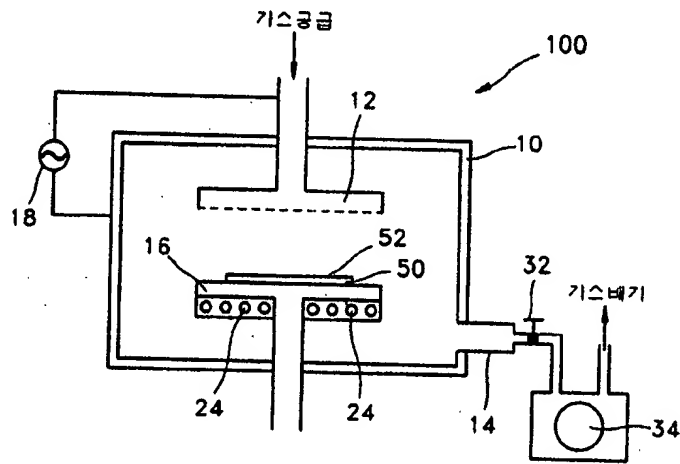
제14항에 있어서, 상기 정제 단계에서는 100 ~ 600 W의 RF 파워를 인가하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 합성 단계는 플라즈마가 발생하는 챔버와 연결된 다른 별도의 챔버 내에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

도면

도면1



도면2

